

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年7月17日 (17.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/057953 A1

(51) 国際特許分類7: D01F 6/38, D03D 27/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/13602

(22) 国際出願日: 2002年12月26日 (26.12.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-398925 2001年12月28日 (28.12.2001) JP
特願2002-339560 2002年11月22日 (22.11.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱
レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒108-8506 東京都港区港南一丁目6番41号
Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 越智亮
(OCHI,Ryo) [JP/JP]; 〒739-0693 広島県大竹市御幸
町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内

Hiroshima (JP). 井上泰次 (INOUE,Yasuji) [JP/JP]; 〒
530-6040 大阪府大阪市北区天満橋一丁目8番30号
三菱レイヨン株式会社大阪支店内 Osaka (JP). 原節男
(HARA, Setsuo) [JP/JP]; 〒739-0693 広島県大竹市御幸
町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内 Hiroshima (JP). 西原良浩 (NISHIHARA, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒739-0693 広島県大竹市御幸町20番1号
三菱レイヨン株式会社大竹事業所内 Hiroshima (JP).

(74) 代理人: 金田暢之, 外 (KANEDA,Nobuyuki et al.); 〒
107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興
和ビル8階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイドノート」を参照。

(54) Title: HIGHLY SHRINKABLE ACRYLIC FIBER, PILE COMPOSITIONS CONTAINING THE SAME AND NAPPED FABRICS MADE BY USING THE COMPOSITIONS

(54) 発明の名称: 高収縮性アクリル系纖維及び該纖維を含むパイル組成物並びに該パイル組成物を用いた立毛布帛

(57) Abstract: A highly shrinkable acrylic fiber which is made of an acrylonitrile polymer containing at least 50 % by weight of acrylonitrile and exhibits a shrinkage percentage of 25 to 35 % after dry heat treatment at 130°C for 10 min under no load and a difference between the maximum and minimum shrinkage percentages of 8% or below as determined after dry heat treatment at 120 to 140 °C for 10 min under no load; pile compositions comprising 20 to 80 wt% of the above highly shrinkable acrylic fiber; and napped fabrics made by using the compositions.

(57) 要約:

アクリロニトリルを50重量%以上含有するアクリロニトリル系ポリマーから
なり、無荷重下乾熱130°Cで10分間処理後の収縮率が25%~35%であつ
て、かつ乾熱120~140°Cの範囲内での無荷重下10分間処理後の収縮率の
最大値と最小値の差が8%以内である高収縮性アクリル系纖維が開示される。前
記の高収縮性アクリル系纖維を20~80重量%含有するパイル組成物とし、ま
た前記のパイル組成物を用いて立毛布帛とすることができます。

WO 03/057953 A1

明細書

高収縮性アクリル系纖維及び該纖維を含むパイル組成物 並びに該パイル組成物を用いた立毛布帛

技術分野

本発明は、ボア、ハイパイル布等の立毛布帛に好適な高収縮性アクリル系纖維及びその高収縮性アクリル系纖維を含むパイル組成物並びにそのパイル組成物を用いてなる立毛布帛に関する。

背景技術

アクリル系纖維は、獣毛調風合い、光沢を有しており、ボア、ハイパイル布等の獣毛調立毛布帛のパイル素材として広く用いられている。この立毛布帛のうち、例えば、ハイパイル布は、通常パイル部が刺毛（ガードヘアー）と産毛（ダウンヘアー）より構成される2層構造からなり、この2層構造は、刺毛用原綿と産毛用原綿とを混綿し、スライバーとした後、このスライバーを基布となる地糸とともに編地に編成して表面にパイル部を形成し、その後裏面に樹脂加工を施しテンダーと呼ばれる熱処理装置にてキュアリングすると同時にパイル部の産毛用の纖維のみを収縮させ、ポリッシング工程にてパイル部の非収縮の刺毛用の纖維をその捲縮を除去して引き伸ばすことにより形成される。従って産毛用原綿には高収縮性アクリル系纖維が適しており、またテンダーが乾熱式であるため乾熱で高収縮性を示すアクリル系纖維が要求される。

従来より、高収縮性アクリル系纖維を得る方法としては、多数提案されている。例えば、湿式紡糸して得られる凝固未延伸糸を1.5～3倍にて延伸した後、無緊張下70℃以上の温度で水洗し、熱水中で1.5～2.5倍に2次延伸して得ることが提案されている（例えば、特許文献1：特開昭60-110910号公報参照）。しかしながら、この方法で得られる高収縮性アクリル系纖維は、沸水収縮率は良好でも乾熱雰囲気での収縮率には劣るものである。また、アクリロニトリル80重量%以上、スルホン酸基含有のモノマー5～15重量%の重合体

よりなり 120℃で1分後の乾熱収縮率が30%以上の速収縮性アクリル系纖維が提案されている（例えば、特許文献2：特開平4-119114号公報参照）。更に、乾熱、湿熱を問わず収縮率15%以上で2次クリンプを1～3個／インチ有する収縮性のステープル纖維も提案されている（例えば、特許文献3：特開平9-316750号公報参照）。

しかしながら、ハイパイル布の製造工程においては、熱付与される工程は、テンターでの処理工程だけでなく、ポリッシング工程にもあり、このポリッシング工程における温度は、通常テンターの温度よりも高く設定されている。そのため上記のような従来の高収縮性アクリル系纖維の場合は、このポリッシング工程において必要以上に収縮が生じやすく、結果としてソフト感、ボリューム感の点で満足しうる品質の製品を得ることは困難である。また、ハイパイル布の加工規模、加工速度、テンターの機種によってテンターによる処理温度が異なる場合が多いこと、市場の多種多様の要求に応じたハイパイル布の製品規格が存在していること等から、テンターでの温度条件によって産毛用原綿のアクリル系纖維が単に特定値以上の高い収縮率を有していても収縮率の変動幅が大きくなり、製品の品質にバラツキが生じやすく、多種多様の各ハイパイル布製品への要求に対応できるものではなかった。

一方、刺毛用原綿は、立毛せる纖維の捲縮を上記ポリッシング工程で除去することによってハイパイル布に獣毛調の外観と風合いを与える。このため刺毛用原綿としては、ポリッシング工程で捲縮が取れやすい纖維であることが好ましいが、従来のアクリル系纖維の場合、捲縮を付与した後に染色工程を行うのが一般的であり、染色工程等での高温の熱履歴を受けたものはポリッシング工程において捲縮の除去が困難である。通常、この捲縮除去の困難さを解決するために、ポリッシング工程においてポリッシングの回数を増加したり、ポリッシング温度を上昇する方法が一般的には用いられているが、このようにポリッシング回数を増加したり、温度を上昇することは、捲縮除去を必要としない産毛纖維の捲縮まで除去することにつながり、ボリューム感や高級感のない製品を生じやすくなる。

<先行技術文献のリスト>

特許文献1：特開昭60-110910号公報

特許文献2：特開平4-119114号公報

特許文献3：特開平9-316750号公報

発明の開示

本発明者等は、立毛布帛に用いられるパイル形成用原綿、特にその産毛成分として用いられる纖維の乾熱に対しての熱収縮特性、及びその纖維をパイル組成物に用いる立毛布帛の製造工程におけるパイル組成物の挙動について鋭意検討の結果、本発明に至った。本発明の目的は、立毛布帛を製造する際のテンターによる処理工程での産毛となる纖維の収縮のバラツキ、ポリッシング工程での産毛纖維の捲縮除去を抑制し、かつ多種多様な立毛布帛にソフトで良好な風合いと綺麗な外観を与える産毛成分として好適な高収縮性アクリル系纖維を提供すること、及びかかる高収縮性アクリル系纖維を含むパイル組成物を提供すること、並びにそのパイル組成物を用いてなるソフトで良好な風合いと綺麗な外観を有する立毛布帛を提供することにある。

本発明は、アクリロニトリル単位を50重量%以上含有するアクリロニトリル系ポリマーからなり、無荷重下乾熱130°Cで10分間処理後の収縮率が25～35%であって、かつ乾熱120～140°Cの範囲内での無荷重下10分間処理後の収縮率の最大値と最小値の差が8%以内であることを特徴とする高収縮性アクリル系纖維に関する。また本発明は、前記の高収縮性アクリル系纖維を20～90重量%含有することを特徴とするパイル組成物に関する。さらに本発明は、前記のパイル組成物を用いてなる立毛布帛に関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明における高収縮性アクリル系纖維は、アクリロニトリル単位を50重量%以上含有するアクリロニトリル系ポリマーからなる纖維であって、無荷重下乾熱130°Cで10分間処理後の収縮率が25～35%である熱収縮特性を有する

。この高収縮性アクリル系纖維は、例えば刺毛と産毛からなる2層構造パイルやジャガード調パイル等のパイルを有する立毛布帛における嵩高性や風合い、更には立毛布帛の外観に重要な影響を与える産毛成分として有用なるものである。収縮率が小さ過ぎる場合は、収縮性能が不十分であり、立毛布帛のパイルのボリューム感、意匠効果が十分に得られず、また収縮率が大きすぎる場合は、立毛布帛の風合いが固くなり十分な製品品質が確保できなくなる。

また、本発明の高収縮性アクリル系纖維は、乾熱120～140℃の範囲内の無荷重下10分間処理後の収縮率の最大値と最小値の差が8%以内、好ましくは6%以内、より好ましくは3%以内である熱収縮特性を有する。収縮率の最大値と最小値の差が8%を超えると、産毛成分として用いて立毛布帛を製造する際、産毛としての役割をなす高収縮性アクリル系纖維を収縮させるテンターによる処理工程での温度の変化、或いはポリッシング工程での余剰加熱により産毛纖維の収縮率にバラツキが生じたり、一方、刺毛としての役割をする纖維の捲縮除去を目的としたポリッシング工程で与えられる熱により、産毛纖維の捲縮除去或いは引き伸ばしが発生するため、産毛層と刺毛層が明瞭に形成されず、結果として品位に欠ける立毛布帛しか得られない。

また、本発明の高収縮性アクリル系纖維は、纖維一纖維間静摩擦係数 μ_s が0.40以下で、纖維一纖維間動摩擦係数 μ_d が0.30以下であり、かつその静摩擦係数 μ_s と動摩擦係数 μ_d との差 $\Delta\mu$ ($=\mu_s - \mu_d$) が0.01～0.2の範囲内にあることが好ましい。纖維一纖維間静摩擦係数 μ_s が0.40以下、また纖維一纖維間動摩擦係数 μ_d が0.30以下であることにより、本発明の高収縮性アクリル系纖維を産毛成分として用いて立毛布帛を製造する際、収縮後の纖維同士の絡みが小さくなるため、更にはポリッシング工程において産毛纖維が刺毛纖維に伴って捲縮が引き伸ばされるといった問題を回避できるために、産毛層と刺毛層とが明瞭に形成される。また立毛布帛のパイルの風合いも柔軟となり立毛布帛として高品位のものが得られる。

纖維一纖維間の静摩擦係数と動摩擦係数の差 $\Delta\mu$ も本発明の高収縮性アクリル

系纖維を産毛成分として用いて立毛布帛を製造する際、立毛布帛の風合いに影響し、 $\Delta \mu$ が0.01～0.2の範囲において立毛布帛のパイルに適度な柔軟性とヌメリ感を与えることができ、立毛布帛としての風合いが良好なものとなる。 $\Delta \mu$ を0.01～0.2の範囲にするための手段としては、纖維の断面形状、纖維の表面形態を制御する方法、油剤の種類、油剤の付着量を適宜選択、組合せる方法等が用いられる。油剤については一般に平滑剤を用いることが好ましく、平滑剤としてはポリオルガノシロキサン、高級アルコールエステル類、グリセリンエステル類、カチオン型界面活性剤等が挙げられる。

本発明の高収縮性アクリル系纖維は、単纖維の捲縮数N（ケ/インチ）が5～12であることが好ましく、より好ましくは6～10である。また捲縮度D（%）は7以上であることが好ましく、より好ましくは9以上である。また、捲縮度が大きすぎると纖維相互の開纖性が低下しネップなどの纖維の塊が生じやすくなるので20以下が好ましい。さらにその積N×Dの値が50以上であることが好ましく、より好ましくは70以上である。また、纖維の塊の発生を防止するためには200以下が好ましい。本発明の高収縮性アクリル系纖維を産毛成分として用いて立毛布帛を製造する際、2層構造のパイルの形成に用いる産毛纖維には、通常纖維長が32mm以下の短纖維が綿状体として多く用いられるが、一般にこのように纖維長が短い短纖維の場合、短纖維からのスライバーの作成時に、スライバーの抱合性不良による品質の低下や糸切れによる生産性低下が生じやすくなる。

しかるに、本発明の高収縮性アクリル系纖維は、上記の範囲内に纖維一纖維間摩擦と捲縮形態を制御することによって、纖維長が短い場合でも、スライバーの抱合性は十分なものとなりスライバーの作成が容易になる。すなわち、纖維長が32mm以下の短い纖維長の短纖維を用いてスライバーを作成するには、捲縮数Nが多い程、捲縮度Dの値が高い方が好ましいが、捲縮数Nが少ない場合は捲縮度Dを高く、反対に捲縮度Dが低い場合は捲縮数Nを大きく設定することがスライバーを作成するうえで好ましいことである。

本発明の高収縮性アクリル系纖維を構成するアクリロニトリル系ポリマーは、アクリロニトリル及びアクリロニトリルと共に重合可能なモノマーを重合して得られるものであり、アクリロニトリル単位を50重量%以上含有するポリマーである。ポリマー中のアクリロニトリル単位の含有量は、好ましくは80%以上であり、特に好ましくは85%以上であり、また通常は99%以下である。

アクリロニトリルと共に重合可能なモノマーは、共重合可能な2重結合を有するもの（本明細書において、ビニルモノマーともいう。）であって、例えばアクリル酸、メタクリル酸或いはこれらのアルキルエステル、酢酸ビニル、アクリルアミド、2-ヒドロキシルエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルスルホン酸ナトリウム、ステレンスルホン酸ナトリウム、塩化ビニル、塩化ビニリデン等が挙げられる。特に、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸メチルが品質、コスト上好ましく用いられる。またスルホン酸基含有ビニルモノマーが用いられるときは0.5重量%を超えない範囲で他のビニルモノマーと併用することが好ましい。

これらのビニルモノマーは、単独或いは2種以上組み合わされていてもよいが、得られるアクリル系纖維のガラス転移温度T_gが90°C以上であるようにポリマー組成を決めることが好ましい。ガラス転移温度T_gが90°C未満の場合は、本発明の高収縮性アクリル系纖維を産毛成分として用いて立毛布帛を製造する際、テンターにて熱収縮させた後の産毛纖維がポリッシャー工程で毛伸びしやすく、パイル外観、風合いがともに悪化する傾向にある。

また、本発明の高収縮性アクリル系纖維を構成するアクリロニトリル系ポリマーは、1種類のポリマーからなっていてもよいし、アクリロニトリル含有量の異なる2種以上のポリマーの混合物からなっていてもよいが、アクリロニトリル含有量の異なる2種以上のポリマーの混合物からなることが好ましい。

アクリロニトリル系ポリマーがアクリロニトリル含有量の異なる2種以上のポリマーの混合物としては、より具体的にはアクリロニトリル92～99重量%及びアクリロニトリルと共に重合可能なビニルモノマー1～8重量%からなるアクリ

ロニトリル系ポリマー (A) と、アクリロニトリル 80 重量%以上 92 重量%未満及びアクリロニトリルと共に重合可能なビニルモノマー 8 重量%を超える 20 重量%以下からなるアクリロニトリル系ポリマー (B) との重量比 (A/B) で 0.

2~1.5 の混合物が好ましいものとして挙げられる。

ポリマー (A) は、パイル製品の製造工程におけるポリッシャー工程での毛伸びを抑制する特性を発現させるものであるが、アクリロニトリル単位の含有量が少なすぎると、毛伸び抑制効果がなく、多すぎると毛伸び抑制はあるものの、高収縮性を得ることができない。また AN と共に重合可能なビニルモノマーは、製糸の際の溶剤への溶解性、紡糸原液の安定性向上、更には纖維物性を改良するためのものであるが、1 重量%未満では、紡糸原液のゲル化が発生し易く、操業安定性が低下し、8 重量%を超えると、纖維物性、耐熱性が低下する。また、スルホン酸基含有ビニルモノマーを他のビニルモノマーとして用いるときは、纖維に染色性、光沢を与えるものであるが、0.5 重量%を超えると、纖維伸度の低下等を引き起こし紡績通過性が悪化する上、紡糸工程においても纖維の接着等が発生し易いので、0.5 重量%以下の範囲で使用し、他のモノマーを併用することが好ましい。

ポリマー (B) は、高収縮性を発現させるためのものであるが、アクリロニトリル単位の含有量が少なすぎると、パイル製品の風合いが悪くなり、92 重量%以上だと、ポリマー (A) と併用する意味が低減してしまい、高収縮性が得られ難くなる。

アクリロニトリル単位含有量の異なる 2 種以上のポリマー (特に好ましくは前述のポリマー (A) とポリマー (B)) は、アクリル纖維中に、混合状態で存在することにより、乾熱に対する高収縮性とパイル製品としたときの良好な外観、ソフトな風合いを与えるものである。混合状態はできるだけ均一であることが好ましく、各異なるポリマー (例えばポリマー (A) とポリマー (B)) がサイドバイサイド或いはシースコア等のブロックの単体でそれぞれ存在する部分がある場合は、収縮斑や毛伸び発生が起こり最終的なパイル製品の外観、風合いが満足

いくものにはならない場合がある。

かかる乾熱に対する高収縮性とパイル製品としたときの良好な外観、ソフトな風合いを得る上で、前記のポリマー（A）とポリマー（B）との2種を混合する場合、その混合比は、重量比（A／B）で0.2～1.5、好ましくは0.5～1.0である。混合比（A／B）が小さ過ぎると、乾熱での収縮性は満足できるものとなる反面、パイル製品の製造工程でのポリッシャー工程で毛伸びが起こり易く製品外観が悪くなり、またその風合いが硬くなる傾向にあり、混合比が大き過ぎると、乾熱での高収縮性が得られず、またパイル製品の外観、風合いが悪くなる。

本発明の高収縮性アクリル系纖維を構成するアクリロニトリル系ポリマーが、アクリロニトリル含有量の異なる3種以上のポリマーの混合物からなる場合には、各ポリマーの組成物中のアクリロニトリル単位が50重量%以上、好ましくは80重量%以上含有するようにして、上記の2種のポリマーの場合に準じて、毛伸び抑制特性と、高収縮性特性とのバランス、その他の物性を考慮してアクリロニトリル単位の含有量等を決めることができる。

本発明の高収縮アクリル系纖維は、その断面形状に特に制限はなく、また耐候安定剤、抗菌剤、顔料、染料、制電剤、導電剤、防汚剤等が含まれていてもよい。

本発明の高収縮性アクリル系纖維は、以下の方法によって製造することができる。アクリロニトリルを50重量%以上含有するアクリロニトリル系ポリマーを溶剤に溶解して紡糸原液を調製する。アクリロニトリル系ポリマーとしては、1種類のポリマーを用いてもよいし、アクリロニトリル含有量の異なる2種以上のポリマーの混合物を用いてもよいが、アクリロニトリル含有量の異なる2種以上のポリマーの混合物を用いることが好ましく、より具体的には、アクリロニトリル単位92～99重量%及びアクリロニトリルと共に重合可能なビニルモノマー単位1～8重量%からなるアクリロニトリル系ポリマー（A）と、アクリロニトリル単位80重量%以上92重量%未満及びアクリロニトリルと共に重合可能なビニ

ルモノマー単位8重量%を超える20重量%以下からなるアクリロニトリル系ポリマー（B）との重量比（A/B）で0.2～1.5の混合物を用いることが好ましい。

調製された紡糸原液は、紡糸口金のノズルより、溶剤と水とからなる凝固浴中へ吐出した後、凝固糸を2～6倍に浴中延伸し、脱溶剤、油剤付与、乾燥緻密化、熱緩和、乾熱延伸を行い、最後に、捲縮数N（ケ/インチ）が5～12、捲縮度D（%）が7以上で、その積N×Dの値が50以上になるように捲縮を付与することにより本発明の高収縮性アクリル系纖維を得ることができる。

アクリル系纖維の熱収縮性は、アクリロニトリル含有量に大きく影響をうけ、アクリロニトリル含有量が少ないと収縮率は高くなる傾向にある。しかしながら反面、アクリロニトリル含有量が少ないと場合には熱処理温度の差による収縮率の差が大きくなりやすい傾向にあり、立毛布帛の製造に用いる収縮特性を有する産毛成分としての原綿を得るためのワーキングレンジが非常に狭くなるため、アクリロニトリル含有量としては8.5重量%以上とし、紡糸条件等を制御することが好ましい。また、乾熱延伸については、延伸倍率が低い場合は、目的の収縮率が得られ難く、また延伸倍率が高い場合は、ポリマー中のアクリロニトリル含有量にもよるが、熱処理温度の差による収縮率の差が大きくなる傾向にあり、更に延伸切れ等による収縮率低下等が発生するため、乾熱延伸における延伸倍率としては、1.6～2.5の範囲であることが好ましい。

本発明の高収縮性アクリル系纖維の製造の際に用いる溶剤としては、特に限定されるものではないが、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の有機溶剤が好ましく用いられる。また紡糸原液におけるポリマー濃度も特に限定はない。高収縮性アクリル系纖維への捲縮の付与は、スタッフィングボックス型のクリンパーを用い、ニップ压、クラッパー（スタッフィングボックス）压等を適宜制御することにより目的とする捲縮数N（ケ/インチ）、捲縮度D（%）を付与することが可能である。

本発明の高収縮性アクリル系纖維は、各種立毛布帛のパイル素材の構成成分と

して好適に用いられ、特にボア、ハイパイル布等のパイル部が産毛と刺毛の2層構造の立毛布帛における産毛成分として好適に用いられる。本発明の高収縮性アクリル系纖維を産毛成分として用いて立毛布帛を製造する際に、優れた外観と風合いを効果的に得るためにには、高収縮性の産毛成分を含むパイル素材は、本発明の高収縮性アクリル系纖維が20～90重量%の範囲で含まれるパイル組成物であることが必要である。

パイル組成物における本発明の高収縮性アクリル系纖維の含有量が、少なすぎると、パイルを構成する産毛としての効果が発揮できずパイルの嵩高性に欠け、また多すぎると、立毛布帛の風合いが粗硬となる。従って、20重量%～90重量%の範囲が特に好ましい。

パイル組成物は、本発明の高収縮性アクリル系纖維と刺毛成分としての低収縮性纖維とで構成され、低収縮性纖維が80～10重量%含まれる。本発明の高収縮性アクリル系纖維と共にパイル組成物を構成する低収縮性纖維としては、無荷重下乾熱130℃で10分間処理後の収縮率が本発明の高収縮性アクリル系纖維とは10%以上差のある纖維であれば特に纖維素材には限定はなく、アクリル系纖維、ポリアミド纖維、ポリエステル纖維、塩化ビニル纖維、ポリプロピレン纖維、ポリエチレン纖維等の合成纖維、レーヨン、アセテート等の半合成纖維、綿、羊毛等の天然纖維が挙げられ、これらの纖維は1種或いは2種以上併用することもできる。

特にパイル組成物の構成成分として、本発明の高収縮性アクリル系纖維と共に低収縮性纖維としてアクリル系纖維を用いる場合において、低収縮性纖維として無荷重下乾熱130℃で10分間処理後の収縮率が5%以下である低収縮性アクリル系纖維を用いることは好ましいことであり、かかる低収縮性アクリル系纖維80～10重量%を含むパイル組成物によれば、発色性に優れたアクリル系纖維の特徴がより効果的に発揮されソフトで嵩高性のある立毛布帛が得られる。このパイル組成物は、各纖維の原綿を混綿し、更にスライバーとした状態で用いられる。

更に、好ましく用いられる前記の低収縮性アクリル系纖維が異形断面纖維であると、立毛布帛に様々な風合いを付与することができる。例えば、立毛布帛に獸毛調の柔らかい風合いを付与する場合は扁平断面纖維を用い、ヌメリ感を与えたい場合はドックボーン（亜鉛）型或いは馬蹄型断面纖維を用いる。また、よりボリューム感を付与する場合にはY字型断面纖維や十字断面纖維等を用い、外観に光沢感を付与する場合には纖維断面における長軸方向に0.3 μmを越える深さの凹部のない長さ25 μm以上の平滑面を有する扁平断面纖維を用いる。

かかるパイル組成物を用いてなる立毛布帛は、その製造方法としては従来より公知の手法、装置が使用されるが、立毛布帛の製造過程におけるテンターでの処理工程でパイル組成物中の産毛成分である高収縮性アクリル系纖維が収縮して産毛となり、ポリッシング工程で、産毛の捲縮を除去することなく、刺毛成分である低収縮性アクリル系纖維等の非高収縮性纖維の捲縮が除去されて引き伸ばされ刺毛となり、ソフトで嵩高感に富んだ良好な風合いと綺麗な外観を呈する。

実施例

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、実施例中の乾熱収縮率、ガラス転移温度T_gは下記の手法で測定し、ハイパイル外観は目視により、風合い評価は触感試験により判定した。

(乾熱収縮率)

纖維を130°C、または120～140°Cの範囲の任意の温度の乾熱雰囲気中に無荷重下で10分間放置、即ち乾熱処理し、乾熱処理前の纖維長をL₀、乾熱処理後の纖維長をL₁とし、次式より算出した。

$$\text{乾熱収縮率} (\%) = [(L_0 - L_1) / L_0] \times 100$$

(ガラス転移温度T_g)

纖維をチップ状に刻みサンプルを作製し以下の条件にてDSC測定を行い算出した

装置：セイコーインスツルメンツ（株）製DSC220C

温度プロファイル：加熱30°C～加熱150°C～急冷30°C～加熱300°C

昇温速度 10 °C / m i n

(纖維一纖維間静摩擦係数並びに動摩擦係数)

J I S L 1 0 1 5 、 R o d e r 法にて測定した。

(捲縮数N (ケ/インチ) 、捲縮度D (%))

J I S L 1 0 1 5 、 7. 1 2 にて測定した。

(外観評価)

ハイパイル布の外観評価での判定は、目視により以下の標準によった。なお、判定は産毛部分の纖維の不揃いさが確認されない場合を「優れる」とし、不揃いさが著しいものを「劣る」とした。

◎：優れる ○：良好 △：やや劣る ×：劣る

(風合い評価)

ハイパイル布の風合い評価での判定は、ハンドリングにより以下の基準によった。なお、判定はソフト性、ボリューム感が十分感じられる場合を「優れる」とし、カサツキ感、また固さの感じられるのものを「劣る」とした。

◎：非常に優れる ○：優れる △：やや不良 ×：不良

(実施例 1 ~ 4 、比較例 1 ~ 4)

表 1 に示す組成の単独ポリマー或いはポリマー混合物をジメチルアセトアミドに溶解し着色剤を添加してポリマー濃度 25 重量% の紡糸原液を調整した。その紡糸原液を、紡糸ノズルを通して浴温度 40 °C 、ジメチルアセトアミド 50 重量% 水溶液の凝固浴中に押し出し、この凝固糸条を延伸洗浄槽にて表 1 に示す延伸倍率にて浴中延伸した。次いで平滑剤としてカチオン系界面活性剤 60 重量% 以上を含有する纖維油剤を付与し、乾燥緻密化した後、加圧水蒸気中での緩和及び 120 °C の乾熱ローラーを用いて表 1 に示す延伸倍率にて乾熱延伸を行い、更に機械捲縮を付与し、単纖維纖度 4 d t e x の纖維を得た。

表 1

	ポリマー組成 (重量比)		延伸倍率 (倍)	
	ポリマーA	ポリマーB	浴中延伸	乾熱延伸
実施例 1	AN91/AV9=100	—	4	2
” 2	AN94/AV6=50	AN90/AV10=50	4	2
” 3	AN94/AV6=50	AN90/AV10=50	3	2
” 4	AN50/VC150=100	—	3	2
比較例 1	AN90/AV10=100	—	3	2
” 2	AN90/AV10=100	—	3	2.5
” 3	AN91/AV9=100	—	6	1.5
” 4	AN96/AV4=100	—	4	1.5

* AN:アクリロニトリル AV:酢酸ビニル VC1:塩化ビニル

得られた纖維の乾熱収縮率、収縮率差、ガラス転移温度 T_g 及び纖維間静摩擦係数 μ_s 、動摩擦係数 μ_d 並びにその差 $\Delta\mu$ ($= \mu_s - \mu_d$) を表 2 に示した。また、表 3 に捲縮数 N (ケ/インチ)、捲縮度 D (%)、その積 $N \times D$ の値を示した。

表 2

	乾熱130°C 収縮率(%)	乾熱120～140°C の収縮率差(%)	T_g	摩擦係数		
				μ_s	μ_d	$\Delta\mu$
実施例 1	34.2	5.5	90.6	0.374	0.261	0.113
” 2	29.0	2.6	94.2	0.285	0.253	0.032
” 3	27.0	2.8	94.2	0.338	0.256	0.082
” 4	31.0	3.0	92.6	0.357	0.267	0.090
比較例 1	33.8	9	90.1	0.336	0.277	0.059
” 2	35.2	10	90.1	0.400	0.263	0.137
” 3	22.0	2.5	90.1	0.396	0.222	0.174
” 4	20.0	1.5	94.0	0.378	0.274	0.104

表 3

	捲縮数N	捲縮度D	N x D
実施例 1	6.3	8.6	54.2
” 2	7.7	10.8	83.2
” 3	9.4	12.0	112.8
” 4	6.5	9.0	58.5

得られた本発明の高収縮性アクリル系纖維を長さ 32 mmにカットし、この短纖維 40 重量%と低収縮性アクリル系纖維として三菱レイヨン（株）製ファンクル（無荷重下乾熱 130°C 10 分処理での収縮率 3%以下、単纖維纖度 11 d tex、カット長 51 mmのアクリル短纖維）60 重量%を混綿してパイル用原綿を作製し、その原綿からスライバーを作成し、基布となる地糸のポリエステルフィラメント糸 150 d tex / 48 fとともにスライバーニッティング機によりスライバーニットを作り、裏面に樹脂加工し、テンターで乾熱 130°Cでのキュアリング処理、乾熱 170 ~ 90°C 霧囲気中でのポリッシング処理及びシャーリング処理を行ってパイル高さ 18 mmのパイル布を得た。得られたパイル布の外観評価と風合い評価をし、その結果を表 4 に示した。なお、実施例 1 ~ 4 により得られたパイル布は、産毛と刺毛との高さ差が 5 mmの明瞭な 2 層構造のパイル部を有するハイパイル布であった。

表 4

	パイル外観	パイル風合い	総合評価
実施例 1	◎	○	◎
” 2	◎	◎	◎
” 3	○	◎	◎
” 4	○	◎	◎
比較例 1	△	×	△
” 2	×	△	△
” 3	×	△	×
” 4	×	△	×

(実施例 5～6、比較例 5～6)

実施例 2 で得られた本発明の高収縮性アクリル系纖維の短纖維（カット長 3.2 mm）と低収縮性アクリル系纖維として三菱レイヨン（株）製ファンクル（無荷重下乾熱 130°C 10 分処理での収縮率 3% 以下、単纖維纖度 1.1 dtex、カット長 5.1 mm のアクリル短纖維）を、表 5 に示す重量比で混綿してパイル用原綿を作製し、その原綿からスライバーを作成した以外は、実施例 1 と同様にして、パイル高さ 18 mm のパイル布を得た。得られたパイル布の外観評価と風合い評価をし、その結果を表 4 に示した。なお、実施例 5～6 により得られたパイル布は、産毛と刺毛との高さ差が 5 mm の明瞭な 2 層構造のパイル部を有するハイパイル布であった。

表 5

	本発明高収縮性アクリル系纖維 (重量%)	低収縮性アクリル系纖維 (重量%)	パイル外観	パイル風合い
実施例 5	40	60	◎	◎
” 6	70	30	○	○
比較例 5	10	90	×	×
” 6	95	5	×	×

(実施例 7～8)

表 6 に示す組成のポリマー A とポリマー B を、表 6 に示す重量比にジメチルアセトアミドに混合溶解してポリマー濃度 25% の紡糸原液を調製し、浴温 40°C、ジメチルアセトアミド 50% 水溶液の凝固浴中に吐出する湿式紡糸法にて紡糸を行い、乾燥緻密化処理した後、135°C の加圧水蒸気中での緩和処理及び 120°C の乾熱ローラーを用いての延伸倍率 1.8 倍の乾熱延伸を行ない、更に機械クリンプを付与し、単纖維纖度 4 dtex の纖維を得た。

表 6

	ポリマー組成 (重量%)		重量比
	A	B	(A/B)
実施例 7	AN/AV=93/7	AN/AV=91/9	1. 0
実施例 8	AN/AV=93/7	AN/AV=91/9	0. 45

AN : アクリロニトリル、 AV : 酢酸ビニル

得られたアクリル纖維の乾熱収縮率、熱収縮応力最大値温度及び熱収縮応力最大値を表 7 に示した。また、得られた本発明のアクリル纖維を長さ 32 mm にカットし、この短纖維 40 重量% と三菱レイヨン社製ファンクル (130 °C での乾熱収縮率 3% 、単纖維纖度 11 dtex 、カット長 51 mm のアクリル短纖維) 60 重量% をブレンドしてパイル用原綿を作製し、その原綿からスライバーニッティング機によりスライバーニットを作り、 130 °C でのバッキングキュアリング処理、 170 °C でのポリッシャー処理を行って熱収縮縮性アクリル纖維が収縮して産毛、ファンクルが収縮せずに刺毛の 2 層構造のパイルを有するハイパイル製品を得た。得られたハイパイル製品の外観評価と風合い評価をし、その結果を表 8 に示した。

表 7

	乾熱 130°C 収縮率 (%)	熱収縮応力最大値温度 (°C)	熱収縮応力最大値 (mg/dtex)
実施例 7	30.0	99	160
実施例 8	32.0	100	155

表 8

	製品加工性		パイル製品		
	乾熱収縮性	ポリッシャーでの毛伸び	外観	風合い	総合評価
実施例 7	良好	なし	◎	◎	◎
実施例 8	良好	なし	◎	◎	◎

(実施例 9 ~ 10)

実施例 7 で得られた本発明のアクリル纖維のカット長 3.2 mm の短纖維と三菱レイヨン社製ファンクルとを表 9 に示す重量比でブレンドしてパイル用原綿を作製し、その原綿からスライバーニッティング機によりスライバーニットを作り、実施例 1 と同様にして、ハイパイル製品を得た。得られたパイル製品の外観評価と風合い評価をし、その結果を表 9 に示した。

表 9

	本発明の アクリル線維	ファンクル	パイル外観	パイル風合い
実施例 9	40%	60%	◎	◎
実施例 10	70%	30%	○	○

産業上の利用可能性

本発明の高収縮性アクリル系纖維は、乾熱に対して優れた収縮性を有し、かつボア、ハイパイル布、マット等の立毛布帛にソフトで良好な風合いと綺麗な外観を与えるパイル素材であり、特に非高収縮性纖維と組み合わされるパイル組成物に好適に用いられる。また、本発明の高収縮性アクリル系纖維を含むパイル組成物を用いてなる立毛布帛は、ソフトで良好な風合いと優れた外観を有するものである。

請求の範囲

1. アクリロニトリル単位を50重量%以上含有するアクリロニトリル系ポリマーからなり、無荷重下乾熱130°Cで10分間処理後の収縮率が25～35%であって、かつ乾熱120～140°Cの範囲内での無荷重下10分間処理後の収縮率の最大値と最小値の差が8%以内であることを特徴とする高収縮性アクリル系纖維。
2. 繊維一纖維間静摩擦係数 μ_s が0.40以下、纖維一纖維間動摩擦係数 μ_d が0.30以下であり、静摩擦係数 μ_s と動摩擦係数 μ_d の差 $\Delta\mu$ が0.01～0.2の範囲内にある請求項1に記載の高収縮性アクリル系纖維。
3. 単纖維の捲縮数N(ケ/インチ)が5～12、捲縮度D(%)が7以上であり、その積 $N \times D$ の値が50以上である請求項1又は2に記載の高収縮性アクリル系纖維。
4. 前記アクリロニトリル系ポリマーが、1種のポリマー又はアクリロニトリル含有量の異なる2種以上のポリマーの混合物である請求項1～3のいずれか一項に記載の高収縮性アクリル系纖維。
5. 前記アクリロニトリル系ポリマーのアクリロニトリル単位の含有量が80重量%以上である請求項4記載の高収縮性アクリル系纖維。
6. アクリロニトリル系ポリマーが、アクリロニトリルおよびアクリロニトリルと共に重合可能なモノマーとの共重合で得られ、共重合可能なモノマーが、アクリル酸、メタクリル酸、およびこれらのアルキルエステル、酢酸ビニル、アクリルアミド、2-ヒドロキシルエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルスルホ

ン酸ナトリウム、ステレンスルホン酸ナトリウム、塩化ビニル、塩化ビニリデンからなる群より選ばれる請求項 1～5 のいずれか一項に記載の高収縮性アクリル系繊維。

7. 請求項 1～6 のいずれか一項に記載の高収縮性アクリル系繊維を 20～90 重量% 含有することを特徴とするパイル組成物。

8. 請求項 1～6 のいずれか一項に記載の高収縮性アクリル系繊維 20～90 重量% と無荷重下乾熱 130°C で 10 分間処理後の収縮率が 5% 以下の低収縮性アクリル系繊維 80～10 重量% からなる請求項 7 記載のパイル組成物。

9. 請求項 7 又は 8 記載のパイル組成物を用いてなる立毛布帛。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13602

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ D01F6/38, D03D27/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ D01F6/18, 6/38-6/40, D03D27/00-27/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-237721 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 08 September, 1998 (08.09.98), Full text (Family: none)	1-7
X Y	JP 8-74119 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 19 March, 1996 (19.03.96), Full text (Family: none)	1-5 6, 7
X Y	JP 4-119114 A (Kaneka Corp.), 20 April, 1992 (20.04.92), Full text (Family: none)	1-5 6, 7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 April, 2003 (07.04.03)

Date of mailing of the international search report
22 April, 2003 (22.04.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/JP02/13602

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>EP 156102 A (KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 02 October, 1985 (02.10.85), Full text & DE 3574999 D & JP 60-209048 A & US 4576840 A</p>	6, 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13602

In each claim, the highly shrinkable acrylic fiber is defined in terms of shrinkage percentage as observed after dry heat treatment at 130°C for 10 min under no load and difference between the maximum and minimum shrinkage percentages as observed after dry heat treatment at 120 to 140°C for 10 min under no load. However, difference between the maximum and minimum shrinkage percentages as observed after dry heat treatment at 120 to 140°C for 10 min under no load is not commonly used as one of the physical properties of an acrylic fiber.

Additionally, the acrylic fiber satisfying the requirement that the difference between the maximum and minimum shrinkage percentages as observed after dry heat treatment at 120 to 140°C for 10 min under no load should be 8 % or below is produced only by a process which comprises ejecting a spinning solution through spinning nozzles into a coagulation medium consisting of a solvent and water, stretching the resulting filaments 2- to 6-fold in the medium, and subjecting the stretched filaments to desolvation, oiling, drying and densification, thermal relaxation and dry-heat stretching. Therefore, only parts of the claimed acrylic fibers are supported by the description within the meaning of PCT Article 6 and disclosed within the meaning of PCT Article 5.

Thus, search has been made only on acrylic fibers concretely disclosed in the description, that is, those produced by a process which comprises ejecting a spinning solution through spinning nozzles into a coagulation medium consisting of a solvent and water, stretching the resulting filaments 2- to 6-fold in the medium, and subjecting the stretched filaments to desolvation, oiling, drying and densification, thermal relaxation and dry-heat stretching.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C17 D01F6/38 D03D27/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C17 D01F6/18, 6/38-6/40 D03D27/00-27/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-237721 A (三菱レイヨン株式会社), 1998.09.08, 全文参照 (ファミリーなし)	1-7
X	JP 8-74119 A (三菱レイヨン株式会社), 1996.03.19, 全文参照 (ファミリーなし)	1-5
Y		6, 7
X	JP 4-119114 A (鐘淵化学工業株式会社), 1992.04.20, 全文参照 (ファミリーなし)	1-5
Y		6, 7

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.04.03

国際調査報告の発送日

22.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

澤村 茂実



4 S 9158

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	E P 1 5 6 1 0 2 A (KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) , 1 9 8 5 . 1 0 . 0 2 , 全文参照 & D E 3 5 7 4 9 9 9 D & J P 6 0 - 2 0 9 0 4 8 A & U S 4 5 7 6 8 4 0 A	6 , 7

請求の範囲各項では無荷重下乾熱130°Cで10分間処理後の収縮率と乾熱120~140°Cの範囲内での無荷重下10分間処理後の収縮率の最大値と最小値の差で高収縮性アクリル系繊維を規定しようとするものだが、乾熱120~140°Cの範囲内での無荷重下10分間処理後の収縮率の最大値と最小値の差は通常アクリル系繊維の物性として慣用され且つ表示されるものではない。

そして請求の範囲の乾熱120~140°Cの範囲内での無荷重下10分間処理後の収縮率の最大値と最小値の差が8%以内という物性を満たすものについては、紡糸原液を紡糸口金のノズルより、溶剤と水とからなる凝固浴中へ吐出した後、凝固糸を2~6倍に浴中延伸し、脱溶剤、油剤付与、乾燥緻密化、熱緩和、乾熱延伸を行うことでのみ製造、入手されているから、PCT6条の意味において明細書に裏付けられ、またPCT5条の意味において開示されているのはクレームされたアクリル系繊維のごくわずかな部分と認める。

したがって、調査は明細書に具体的に記載されている紡糸原液を紡糸口金のノズルより、溶剤と水とからなる凝固浴中へ吐出した後、凝固糸を2~6倍に浴中延伸し、脱溶剤、油剤付与、乾燥緻密化、熱緩和、乾熱延伸を行って得られたアクリル系繊維について行った。